

(M th)-acrylic acid estersPatent Number: US4752338

Publication date: 1988-06-21

Inventor(s): WINKEL JENS (DE); KLAUKE ERICH (DE); REINERS JUERGEN (DE); PODSZUN WOLFGANG (DE); SUELING CARLHANS (DE)

Applicant(s): BAYER AG (DE)

Requested Patent: EP0201778, B1

Application Number: US19860858402 19860501

Priority Number (s): DE19853516257 19850507

IPC Classification: C09K3/00; A61K5/01

EC Classification: A61K6/083G, C08F20/36

Equivalents: AU5700886, AU586248, CN1004485B, CN1033799, CN86102967, DE3516257,
 DK208786, ES8800661, FI861863, GR861127, HU42106, JP61257957,
NO861599, ZA8603377**Abstract**

(Meth)-acrylic acid esters of the formula  in which R1 and R2 are each independently hydrogen, chlorine, fluorine or a C1- to C4-alkyl radical and R3 and R4 are identical or different and represent the

 group  wherein Y is a divalent bridge member from the group  and Z is a straight-chain or branched hydrocarbon chain which has 2 to 10 carbon atoms, can optionally contain oxygen bridges and is optionally substituted by 1 to 4 acrylate or methacrylate radicals, wherein R5 represents hydrogen or methyl and R6 represents hydrogen, C1-C6- alkyl or phenyl, which are useful as dental materials.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 201 778**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑬ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
28.12.88

⑮ Int. CL4: **C 07 C 125/073, C 07 C 127/19,**
C 08 F 20/36, A 61 K 6/08

⑭ Anmeldenummer: **86105718.0**

⑬ Anmeldetag: **25.04.86**

⑯ (Math)-Acrylsäureester und Ihre Verwendung.

⑭ Priorität: **07.05.85 DE 3516257**

⑯ Patentinhaber: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

⑬ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.11.86 Patentblatt 86/47

⑰ Erfinder: **Reiners, Jürgen, Dr., Carl-Rumpff-Straße 57,**
D-5090 Leverkusen 1 (DE)
Erfinder: **Winkel, Jens, Dr., Hahnenweg 6,**
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: **Klauke, Erich, Dr., Elchendorffweg 8,**
D-5068 Odenthal (DE)
Erfinder: **Süling, Carthans, Dr.,**
Carl-Leverkus-Straße 10, D-5068 Odenthal (DE)
Erfinder: **Podszun, Wolfgang, Dr., Wolfskau 4,**
D-5000 Köln 80 (DE)

⑬ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
28.12.88 Patentblatt 88/52

⑬ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑯ Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 041 145
DE-A- 3 106 367
GB-A- 1 321 760
US-A- 3 726 886
US-A- 3 579 426
US-A- 4 356 296
US-A- 4 424 395

ORGANIC COATINGS AND PLASTICS CHEMISTRY,
Band 42, 23.-28. März 1980, Houston, Texas, J.R.
GRIFFITH et al. "The synthesis of fluorinated acrylics
via fluoro tertiary alcohols", pp. 204-207

EPO 201 778 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Bei den Substituenten R³ und R⁴ handelt es sich um Methacrylat-Gruppen enthaltende Alkylolxy-carbonylaminoreste, die man z.B. durch Umsetzung entsprechender Isocyanatgruppen mit Methacrylat-Gruppen enthaltenden Hydroxyverbindungen erhalten kann. Bevorzugt sind z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylate, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylate, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Propantrioldi(meth)acrylate sowie Pentaerythrittritri-(meth)acrylat, Dipentaerythritpenta(meth)acrylat.

Auch Hydroxyverbindungen, die sowohl Acrylat- als auch Methacrylatgruppen enthalten, sind gut geeignet. Besonders bevorzugte Hydroxyverbindungen sind 2-Hydroxypropylmethacrylat und Propantrioldimethacrylat (Gemisch von 1,2- und 1,3-Dimethacrylat) und Hydroxy-methacryloxyloxyacryloxypropan (Gemisch von 1,2- und 1,3-Diester).

Beispielsweise seien die folgenden (Meth)-Acrylsäureester genannt:

Tabelle 1

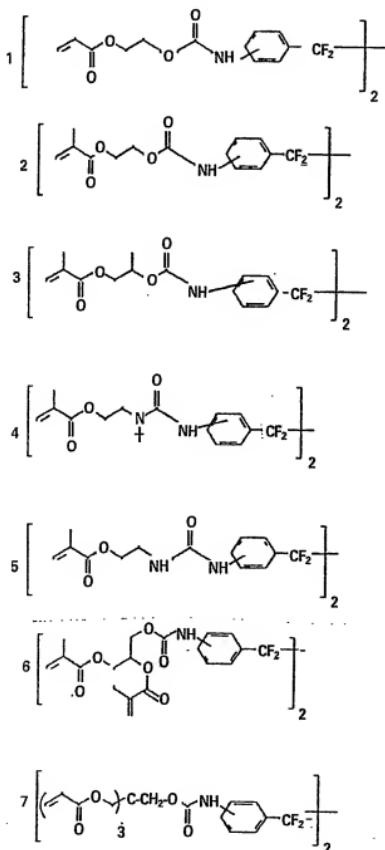
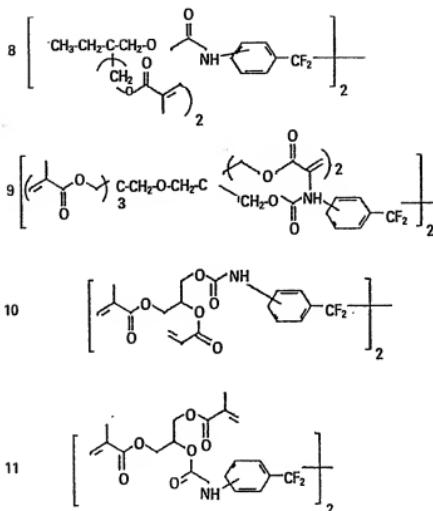
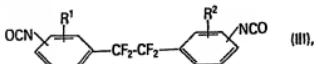


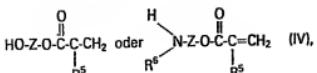
Tabelle 1 (Fortsetzung)



Es wurde auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man ein 1,2-Bis-(isocyanatophenyl)-tetrafluorethan der Formel



in der R¹ und R² die obengenannte Bedeutung haben, mit (Meth)-Acrylsäure-Derivaten der Formel



in denen

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist,

R⁵ Wasserstoff oder Methyl und

R⁶ Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten, in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators im Temperaturbereich von 20 bis 100°C umgesetzt.

Die Herstellung der Isocyanatverbindungen der Formel III kann beispielsweise gemäß Houben-

Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band VIII, S. 119ff, (G. Thieme Verlag, Stuttgart 1952), durch Umsetzung der entsprechenden Diamino-Verbindungen mit Phosgen durchgeführt werden [siehe auch: Zh. Obshch. Khim. 32 (9), 3035-3039 (1962), und 35 (9), 1612-1620 (1965) und RA 168 274 (1963)].

Die Umsetzung der Diisocyanate gemäß Formel III zu den erfindungsgemäßen (Meth)Acrylsäureestern erfolgt vorzugsweise unter Wasserausschluss in einem inerten Lösungsmittel. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind: Chloroform, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methylenechlorid, Toluol, Acetonitril und Frigene. Bevorzugte Lösungsmittel sind Chloroform, Tetrahydrofuran, Frigen 113 und Acetonitril.

Die Umsetzung wird im allgemeinen im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C, vorzugsweise 30 bis 70 °C durchgeführt.

Zur Beschleunigung der Umsetzung werden vorzugsweise zinnhaltige Katalysatoren wie Dibutylzinnidaurat oder Zinn(II)octat verwendet. Andere geeignete Katalysatoren sind Verbindungen mit tertiärer Aminogruppe und Titanverbindungen. Im allgemeinen wird der Katalysator in einer Menge von 0,01 bis 2,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden, eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen vorteilhaft in Gegenwart von 0,01 bis 0,2 Gew.-% eines Polymerisations-Inhibitors, bezogen auf die Gesamtmenge der Reaktanden, un-

ter Normaldruck durchgeführt. Es ist aber auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Unter- oder Überdruck durchzuführen. Ein geeigneter Inhibitor ist zum Beispiel 2,6-Di-tert. Butyl-4-methylphenol. Geeignet ist auch Luft, die in das Reaktionsgemisch eingeleitet wird. Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Die Reaktanden werden in dem Lösungsmittel gelöst und unter Röhren mit dem Katalysator versetzt. Der zeitliche Verlauf der Umsetzung kann beispielsweise durch Messung der IR-Spektren verfolgt werden. Nach vollständiger Umsetzung der Isocyanatgruppen werden die Reaktionsprodukte durch Entfernen des Lösungsmittels isoliert. Eine vorherige Reinigung mit Hilfe von Adsorbentien, beispielsweise Aktivkohle, Bleicherleiche, Kieselgel oder Aluminiumoxid ist möglich.

Für die Anwendung als Monomere für polymere Zahnfüllmassen oder Beschichtungsmittel (Zahn-lacke) im Dentalbereich können die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester der Formel I mit an sich bekannten Monomeren gemischt werden, um beispielsweise die Viskosität dem Verwendungszweck anzupassen. Viskositäten im Bereich von 60 bis 10 000 mPas sind dabei bevorzugt. Dies ist dadurch erreicht, dass man den erfindungsgemäßen Monomeren gegebenenfalls ein Comonomer niedrigerer Viskosität als Reaktivverdünner zumsicht. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden in der Mischung mit Comonomeren mit einem Anteil von ca. 30 bis ca. 90 Gew.-% eingesetzt, wobei ein Anteil von 50 bis 90 Gew.-% besonders bevorzugt ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfahrung ist es ebenfalls bevorzugt, Mischungen verschiedener erfindungsgemäßer (Meth)-Acrylsäureester einzusetzen.

Es ist auch möglich, Monomerimischungen einzusetzen, die mehrere Comonomere als Reaktivverdünner enthalten.

Beispieleweise seien die folgenden Comonomere genannt:

Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, 1,12-Dodecandioldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, 2,2-Bis[p-(2-hydroxy-3'-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propan, 2,2-Bis[2'-methacryloyloxyethoxyphenyl]propan, Trimethylolpropan-tri(meth)-acrylat, Bis-(Meth)-acryloyloxyethoxymethyl-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (gemäß DE-OS-2-931 925 und 2-931 926) usw.

Insbesondere werden Comonomere bevorzugt, die bei 13 mbar einen Siedepunkt über 100 °C besitzen.

Die erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureester lassen sich, gegebenenfalls in Mischung mit dem genannten Monomeren, mit an sich bekannten Methoden zu vernetzten Polymerisaten aushärteln [G.M. Brauer, H. Argentar, Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 212, S. 359-371 (1983)]. Für die sogenannte Redoxpolymerisation ist ein System aus einer peroxydatischen Verbindung und einem Reduktionsmittel, beispielsweise auf Basis tertiärer

aromatischer Amine, geeignet. Beispiele für Peroxide sind:

Dibenzoyperoxid, Dilauropyroxid und Di-4-Chlorbenzoyperoxid.

Als tertiäre aromatische Amine seien beispielsweise N,N-Dimethyl-p-toluidin, Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin, Bis(2-hydroxyethyl)-3,5-dimethyl-anilin und das in der DE-PS-2-759 239 beschriebene N-Methyl-N-(2-methylcarbamoyloxypropyl)-3,5-dimethylanilin genannt.

Die Konzentrationen des Peroxids bzw. des Amins werden vorteilhaft so gewählt, dass sie 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Monomerimischung betragen. Die peroxid- bzw. aminhaltige Monomerimischungen werden bis zur Anwendung getrennt gelagert.

Die erfindungsgemäßen Monomeren können auch durch Bestrahlung mit UV-Licht oder sichtbarem Licht (beispielsweise im Wellenlängenbereich von 230 bis 650 nm) zur Polymerisation gebracht werden. Als Initiatoren für die fotoinitiierte Polymerisation eignen sich beispielsweise Benzil, Benzildimethylketal, Benzonimmonioalkylether, Benzophenon, p-Methoxybenzophenon, Fluoren, Thioxanthon, Phenanthrenchinon und 2,3-Bornandion (Camphorchinon), gegebenenfalls in Gegenwart von synergistisch wirkenden Photoaktivatoren, wie N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, Triethanolamin, 4-N,N-Dimethylamino-benzolsulfonsäurebisallylamid. Die Durchführung des Fotopolymerisationsverfahrens ist beispielsweise in der DE-PS-3-135 115 beschrieben.

Neben den oben beschriebenen Initiatoren können den erfindungsgemäßen (Meth)-Acrylsäureestern an sich für diesen Einsatzzweck bekannte Lichtschutzmittel und Polymerisations-Inhibitoren eingesetzt werden.

Die Lichtschutzmittel und der Polymerisations-Inhibitor werden jeweils im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 0,50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Telle der Monomerimischung eingesetzt. Die Monomerimischungen können ohne Zusatz von Füllstoffen als Beschichtungsmittel (Zahn-lacke) eingesetzt werden.

Bei der Verwendung als Zahnfüllmassen setzt man den erhaltenen Monomerimischungen im allgemeinen Füllstoffe zu. Um einen hohen Füllgrad erreichen zu können, sind Monomerimischungen, die eine Viskosität im Bereich von 60 bis 10 000 mPas besitzen, besonders vorteilhaft. Den die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I enthaltenden Monomerimischungen können vorzugsweise anorganische Füllstoffe zugemischt werden. Beispieleweise seien Bergkristall, Quarzit, Kristobalit, Quarzglas, hochdisperse Kiesel säure, Aluminiumoxid und Glaskeramiken, beispielsweise Lanthan und Zirkon enthaltende Glaskeramiken (DE-OS-2-347 591) genannt.

Die anorganischen Füllstoffe werden zur Verbesserung des Verbundes zur Polymermatrix des Polymethacrylates vorzugsweise mit einem Haftvermittler vor behandelt. Die Haftvermittlung kann beispielsweise durch eine Behandlung mit Organosiliciumverbindungen erreicht werden [E.P. Plueddemann, Progress in Organic coatings, 11, 297

bis 308 (1983)). Bevorzugt wird 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan eingesetzt.

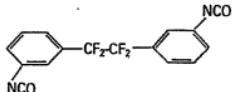
Die Füllstoffe für die erfindungsgemäßen Zahnfüllmassen weisen im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 100 µm, vorzugsweise von 0,05 bis 50 µm auf, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 µm. Es kann auch vorteilhaft sein, mehrere Füllstoffe nebeneinander einzusetzen, die einen voneinander verschiedenen Teilchendurchmesser besitzen.

Der Füllstoffanteil in den Zahnfüllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-%.

Für die Herstellung der Zahnfüllmassen werden die Komponenten unter Verwendung handelsüblicher Knetmaschinen verarbeitet.

Der Anteil der erfindungsgemäßen (Meth)Acrylsäureester in den Füllmassen beträgt im allgemeinen 5 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Füllmasse.

Beispiel 1
Herstellung von 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan



In 2,3 l Chlorbenzol werden bei ca. 0 °C 621 g Phosgen einkondensiert. Bei einer Temperatur von -10 °C bis +10 °C werden 353 g 1,2-Bis(3-amino phenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan, gelöst in 1,2 l Chlorbenzol, langsam zugegeben. Der Ansatz wird im Verlauf von vier Stunden bis 120 °C hochgeheizt. Ab etwa 80 °C wird weiter gasförmiges Phosgen eingeleitet. Bei 100 bis 110 °C wird die Lösung klar. Man leitet bei 120 °C noch 90 min lang Phosgen durch die Lösung. Anschliessend wird mit CO₂ das noch gelöste Phosgen ausgeblasen und dann der Ansatz durch Destillation aufgearbeitet. Man erhält 355 g 1,2-Bis-(3-isocyanato phenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan, Kp: 145 bis 150 °C / 0,1 mbar; Fp: 139 bis 140 °C (Reinheit lt. GC 97%).

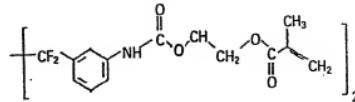
Setzt man zu Phosgenierung ein ungereinigtes Diamin ein, wie es aus durch Hydrierung der entsprechenden, nicht umkristallisierten Dinitroverbindung erhält, so bekommt man nach dem gleichen Verfahren der Basenphosgenierung wie oben das Diisocyanat mit einem Gehalt an von ca. 80%. Fp: 128 bis 135 °C.

Ein Diisocyanatgemisch des 1,2-Diphenyl-1,1,2,2-tetrafluorethans mit einem Gehalt von nur ca. 45% reinem 3,3'-Diisocyanat erhält man dann, wenn man aus dem Gemisch der entsprechenden Dinitroverbindungen die reine 3,4-Verbindung durch Umkristallisieren aus Toluol abtrennt und die so erhaltenen Mutterlaugen aufarbeitet, hydriert und wie oben beschrieben phosgiert.

Der Schmelzbereich des destillierten Diisocyanatgemisches ist bei 117 bis 127 °C.

Beispiel 2

(3,3'-Isomer der Verbindung 2 aus Tabelle 1)
Herstellung von



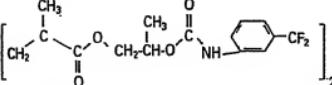
16,8 g (50 mMol) 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan aus Beispiel 1 werden in 100 ml Acetonitril suspendiert. 50 mg Dibutylzinn dilaurat werden zugegeben. Nach Erwärmen auf 50 °C werden 13 g (100 mMol) 2-Hydroxyethylmethacrylat zugetropft. Zur Stabilisierung wird Luft durch das Reaktionsgemisch geleitet. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch bis zum Verschwinden der Absorptionsbands der Isocyanatgruppe verfolgt. Die Reaktionszeit beträgt etwa 36 Stunden, kann aber durch Erhöhung der Temperatur bzw. Verwendung von Zinn-(II)-octoat noch verkürzt werden.

Zur Aufarbeitung wird ein Teil des Lösungsmittels im Vakuum entfernt und die Suspension abfiltriert.

Der zurückbleibende Feststoff (17,5 g; 58,7%) besitzt aufgrund der ¹H-NMR-Daten die erwartete Struktur. Schmelzpunkt: 160 °C.

Beispiel 3

3,3'-Isomer der Verbindung 3 aus Tabelle 1
Herstellung von



100,8 g (0,3 mol) 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan werden in 500 ml Chloroform suspendiert. 1 g Dibutylzinn dilaurat und 80 mg 2,5-Di-t-Butyl-4-methylphenol werden zugesetzt. Der auf 50 °C bis 60 °C erwärmten Lösung werden 36,4 g (0,6 mol) 2-Hydroxypropyl-methacrylat tropfenweise hinzugefügt. Nach beendet Reaktion liegt eine klare Lösung vor, die leicht gelb gefärbt ist. Man verröhrt mit Aktivkohle und filtriert diese über Celite ab. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das Produkt liegt als farblose viskose Flüssigkeit vor.

Die oben angegebene Struktur wird aufgrund der IR- und ¹H-NMR-Spektren bestätigt.

Die Molmasse wurde osmotrisch mit 625 ermittelt (ber. 624).

Beispiel 4

(Verbindung 3 aus Tabelle 1)

Geht man von einem Gemisch von 1,2-Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan und 1,2-Bis-(4-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan aus, entsteht in analoger Weise zu Beispiel 3 das meta/para-Isomerengemisch.

Beispiel 5

(Gemisch der isomeren Verbindungen 6 und 11 aus Tabelle 1)

Umsetzung von 1,2-Bis-(isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan mit Bis-(methacryloxy)-hydroxypropan (Isomerengemisch).

67,2 g (200 mMol) ein Isomerengemisch von Bis-(3-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan und Bis-(4-isocyanatophenyl)-1,1,2,2-tetrafluorethan werden in 200 ml Chloroform suspendiert und 0,4 g Dibutylzinnindilauroat sowie 0,063 g 2,5-Di-tert.-butyl-4-methylphenol zugegeben. Die Mischung wird auf 50 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 91,2 g (400 mMol) Bis-(methacryloxy)-hydroxypropan zugetropft.

Nach einer Reaktionszeit von 3 h ist die Umsetzung beendet. Die Reaktionsmischung wird wie in Beispiel 3 aufgearbeitet. Das Produkt ist eine farblose viskose Flüssigkeit.

Molmasse (Osmometr.) 787.

Anwendungsbeispiele:**Beispiel 6****Herstellung von Beschichtungslösungen****a) redoxhärtendes System**

In einer Lösung aus des in Beispiel 3 genannten Monomers (70 T.) und Triethylenglykoldimethacrylat (30 T.) werden 1,94 Gew.-% Di-Benzoylperoxid gelöst (entsprechend 0,008 Mol Peroxid pro 100 g Monomerischung).

In einer zweiten, kein Peroxid enthaltenden, sonst aber gleich zusammengesetzten Mischung werden 2 Gew.-% N-Methyl-N-(2-Methylcarbamoyloxy-propyl)-3,5-dimethylanilin (DE-PS 2769239) gelöst.

Eine Mischung aus gleichen Teilen der beiden zuvor beschriebenen Lösungen härtet in 2 bis 3 min aus.

Die mechanischen Eigenschaften verschiedener Monomere sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

b) lichthärtendes System

In einer Monomerischung der unter a) beschriebenen Zusammensetzung (ohne Peroxid) werden 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäure-bis-allylamid, 0,125 Gew.-% Benzildimethylketal, 0,2 Gew.-% Bicyclo[2,2,1]-1,7,7-trimethyl-heptan-2,3-dion-(2,3-Norandion) gelöst.

Beim Belichten mit einer Dentallampe härtet die Flüssigkeit aus (Belichtungszeit 40 sek).

Beispiel 7

Beispiel 6 wird unter Verwendung des Monomers aus Beispiel 5 wiederholt, wobei jedoch 32,8 Gewichtsteile Triethylenglykoldimethacrylat verwendet werden.

Beispiel 8

Prüfung der Beschichtungslösungen aus den Beispielen 6 und 7

a) Wallace-Härteprüfung**Probenherstellung für redoxhärtende Beschichtungslösung:**

Die beiden in Beispiel 6a) beschriebenen, jeweils Amin oder Peroxid enthaltenden Lösungen werden im Gewichtsverhältnis 1:1 30 sek lang gemischt und in eine Ringform gegossen, die mit einer Metallplatte (mit Polyamidfolie überzogen) abgedeckt wird. Nach der Aushärtung der Probe wird eine zweite, mit Polyamidfolie bedeckte Metallplatte aufgelegt. Die Metallplatten werden mit Hilfe einer Zwinge zusammengepresst. Die Form wird 135 min in ein Wasserbad von 37 °C gegeben. Danach werden die Probekörper entnommen und beidseitig mit Siliciumcarbidpapier (1000) beschliffen.

Probenherstellung für lichthärtende Beschichtungslösung:

Die in Beispiel 6b) beschriebene Lösung wird in eine mit einer Polyamidfolie abgedeckte Ringform gegossen und nach Auflegen einer zweiten Folie durch Bestrahlen (beidseitig 60 sek) mit einer Dentallampe ausgehärtet. Danach wird wie beim redoxgehärteten Probekörper verfahren.

Die Messung der Wallace-Eindringtiefe erfolgt im Zeitraum von 15 bis 45 min nach Aushärtung der Proben. Eine Vickerspyramide wird dabei 15 sek lang unter einer Vorlast von 1 g und dann 60 sek lang unter einer Hauptlast von 100 g aufgedrückt.

Eine Eindringtiefe des Diamanten unter Einwirkung der Hauptlast wird als Wallace-Eindringtiefe (H_w 100/60) in µm registriert. Es werden für die Beurteilung einer Probe jeweils 5 Messungen herangezogen.

b) Prüfung der mechanischen Eigenschaften

Das Beschichtungsmittel aus Beispiel 6 wurde gemäß der DIN 13922 der Prüfung von Biegefestigkeit und Biegemodul unterzogen.

Beispiel 9

Beispiel 8 wurde unter Verwendung des Beschichtungsmittels aus Beispiel 7 wiederholt.

Die Messergebnisse aus Beispiel 8 und Beispiel 9 sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2

Prüfung der Beschichtungslösungen aus den Beispielen 6 und 7
(wenn nicht anders vermerkt, entspricht die Polymerisations-Aktivierung der von Beispiel 6 und 7)

Zusammensetzung des Beschichtungsmittels (Gewichtsteile)			Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegemodul [N/mm ²]	Wallace-Eindringtiefe [mm]
A)	70 T. 30 T.	Monomer aus Beispiel 3 TEGDMA* redoxhärtend 1,6% Peroxid: 1,7% Amin	95,3	5982	—
		redoxhärtend lichthärtend	100,0		0,0161+0,0003 0,0140+0,0007
B)	67,2 T. 32,8 T.	Monomer aus Beispiel 5 TEGDMA* redoxhärtend lichthärtend			0,0156+0,0017 0,0149+0,0011
C)	56,2 T. 32,8 T.	Bis-GMA (Vergleich) TEGHMDA* redoxhärtend lichthärtend	90,4	2115	0,0169+0,0011 71,2
				1995	0,0152+0,0018

* TEGDMA = Triethylenglykoldimethacrylat

Bis-GMA = Bisphenol A-diglycidylmethacrylat

(=2,2-Bis[p-(2'-hydroxy-3'-methacryloyloxy)-propoxyphenyl]propan

Beispiel 10 Herstellung einer redoxhärtenden Zahnfüllmasse

Aminpaste: In einer Mischung von 70 Gewichtsteilen der erfindungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 3 und 30 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimethacrylat werden 2,0 Gew.-% N-Methyl-N-(2-Methylcarbamoyloxypropyl-3,5-dimethylanilin gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 µm, die mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert wurden, zu einer Paste verarbeitet.

Peroxidpaste: In einer Mischung von 70 Gewichtsteilen der erfindungsgemäßen Verbindung aus Beispiel 3 und 30 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimethacrylat werden 1,94 Gew.-% Dibenzoylperoxid gelöst. 5 g dieser Lösung werden mit 15 g einer handelsüblichen Glaskeramik mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 µm, die mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan silanisiert wurden, zu einer Paste verarbeitet.

Eine Mischung von gleichen Teilen Aminpaste und Peroxidpaste härtet innerhalb von 2 bis 3 min aus.

Beispiel 11 Herstellung eines lichthärtenden Zahnfüllmaterials

In einer Mischung aus 70 Gewichtsteilen Monomer aus Beispiel 3 und 30 Gewichtsteilen Triethylenglykoldimethacrylat werden 0,2 Gew.-% 2,3-Bornandion, 0,125 Gew.-% Benzildimethylketal und 0,5 Gew.-% 4-N,N-Dimethylaminobenzolsulfonsäure-bis-allylamid gelöst.

5 g dieser Lösung werden mit 15 g des in Beispiel 9 beschriebenen Füllstoffs zu einer Paste verarbeitet (74% Füllstoffgehalt).

Die Aushärtung erfolgt durch Belichtung mit einer Dentallampe der Fa. Kulzer. Bei einer Belichtungszeit von 40 sek beträgt die Aushärtungstiefe 6 mm.

50

Beispiel 12

Beispiel 10 wird unter Verwendung des Monomers aus Beispiel 5 wiederholt, wobei jedoch 32,8 Gewichtsteile Triethylenglykoldimethacrylat verwendet werden.

60

Beispiel 13 Prüfung der Dentalmassen aus den Beispielen 10 und 11

Die Prüfung von Biegefestigkeit und Biegemodul wird gemäß der DIN 13 922 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

65

8

Tabelle 3
Mechanische Eigenschaften von Dentalmassen
(Lichtaktivierung gemäss Beispielen 10 und 11)

Monomermischung	Füllstoffgehalt	Biegefestigkeit [N/mm ²]	Biegeomodul [N/mm ²]
70 T. Monomer aus Beispiel 3			
30 T. TEGDMA*	75% Glaskeramik	143,5	12890
67,2 T. Monomer aus Beispiel 5			
32,8 T. TEGDMA*	75% Glaskeramik	128,7	13250

* TEGDMA = Triethylenglykoldimethacrylat

Beispiel 14
Messung von Festkörperoberflächenspannungen

An durch lichtinduzierte Polymerisation ausgehärteten Beschichtungsmitteln der Beispiele 6 und 7 wurden Messungen der Oberflächenspannung

durchgeführt. Mittels eines Video-Systems wurde das dynamische Benetzungsvorhalten von Flüssigkeiten auf den Festkörperoberflächen bestimmt. Die Oberflächenspannungen wurden aus den Anfangsrundwinkeln von 5 Prüfflüssigkeiten berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

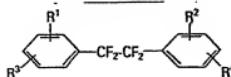
Tabelle 4
Messung der Festkörperoberflächenspannungen

Monomer aus Beispiel	Verhältnis Monomer zu TEGDMA*	Gesamt [mNm]	unpolarer Anteil [mNm/m]	polarer Anteil [mNm/m]	polarer Anteil [%]
3	60/40	39,7	30,2	9,5	23,9
3	77/23	39,6	33,8	5,8	14,6
5	67,2/32,8	40,7	35,2	5,5	13,5
Vergleich (Bis-GMA)	67,2/32,8	42,2	28,7	13,5	32,0

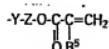
* TEGDMA = Triethylenglykoldimethacrylat

Patentansprüche

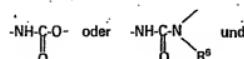
1. (Meth)-Acrylsäureester der Formel



in der R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₄-Alkylrest bedeuten und R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen der Reste



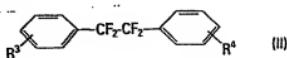
stehen, wobei R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht, Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



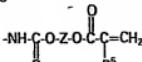
wobei

R⁶ für Wasserstoff, Niederkalkyl (C₁ bis C₆) oder Phenyl steht, bedeutet, und

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist.
2. (Meth)-Acrylsäureester nach Anspruch 1 der Formel



in der R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen der Reste

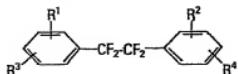


stehen, wobei

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten

kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist.

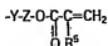
3. Verfahren zur Herstellung von (Meth)-Acrylsäureestern der Formel



in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁ bis C₄-Alkyrest bedeuten und

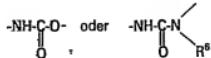
R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen der Reste



stehen, wobei

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

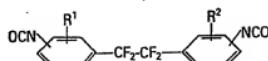
Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



wobei

R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl (C₁ bis C₆) oder Phenyl steht, bedeutet, und

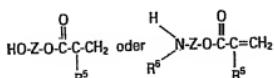
Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist, dadurch gekennzeichnet, dass man einen 1,2-Bis(isocyanatophenyl)-tetrafluorethen der Formel



in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁ bis C₄-Alkyrest bedeuten,

mit (Meth)-Acrylsäure-Derivaten der Formel



in denen

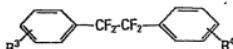
Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist,

R⁵ Wasserstoff oder Methyl und

R⁶ Wasserstoff, Niederalkyl (C₁ bis C₆) oder Phenyl bedeuten,

in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Katalysators im Temperaturbereich von 20 bis 100 °C umgesetzt.

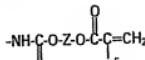
4. Polymerisat aus (Meth)-Acrylsäureester der Formel



in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁ bis C₄-Alkyrest bedeuten und

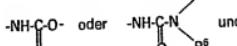
R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen der Reste



stehen, wobei

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe

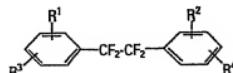


wobei

R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl (C₁ bis C₆) oder Phenyl steht, bedeutet, und

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist.

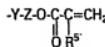
5. Verwendung von (Meth)-Acrylsäureestern der Formel



in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁ bis C₄-Alkyrest bedeuten und

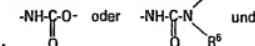
R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für einen der Reste



stehen, wobei

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,

Y ein zweibindiges Brückenglied aus der Gruppe



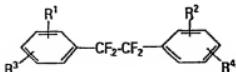
wobei

R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl (C₁ bis C₆) oder Phenyl steht, bedeutet, und

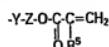
Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken enthalten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4

Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist,
im Dentalbereich.

6. Verwendung von (Methi)-Acrylsäureestern
der Formel

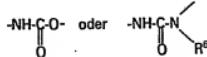


in der
R¹ und R² gleich oder verschieden sind und
Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₄-
Alkylrest bedeuten und
R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für
einen der Reste



stehen, wobei

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,
Y ein zweibindiges Brückenglied aus der
Gruppe



wobei

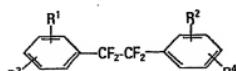
R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl (C₁ bis C₆) oder
Phenyl steht, bedeutet, und

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlenwas-
serstoffkette mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen be-
deutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken ent-
halten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4
Acrylat- oder Methacrylatreste substituiert ist,
bei der Herstellung von Zahnhüllmassen und
Zahnbeschichtungsmitteln.

7. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch ge-
kennzeichnet, dass die (Methi)-Acrylsäureester in
Zahnhüllmassen eingesetzt werden.

8. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch ge-
kennzeichnet, dass die (Methi)-Acrylsäureester in
Beschichtungsmitteln für Zähne eingesetzt
werden.

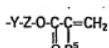
9. Zahnhüllmassen, dadurch gekennzeichnet,
dass sie (Methi)-Acrylsäureester der Formel



enthalten, in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und
Wasserstoff, Chlor, Fluor oder einen C₁- bis C₄-
Alkylrest bedeuten und

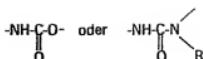
R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für
einen der Reste



stehen, wobei

R⁵ für Wasserstoff oder Methyl steht,
Y ein zweibindiges Brückenglied aus der

Gruppe



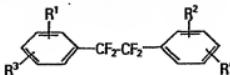
wobei

R⁶ für Wasserstoff, Niederalkyl (C₁ bis C₆) oder
Phenyl steht, bedeutet, und

Z eine geradkettige oder verzweigte Kohlen-
stoffkette von 2 bis 10 Kohlenstoffatomen be-
deutet, die gegebenenfalls Sauerstoffbrücken ent-
halten kann und gegebenenfalls durch 1 bis 4 Acrylat-
oder Methacrylatreste substituiert ist.

Revenventions

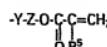
1. Esters d'acide (méthi)acrylique de formule



dans laquelle

R¹ et R² sont identiques ou différents et repré-
sentent l'hydrogène, le chlore, le fluor ou un radि-
cal alkyle C₁-C₄ et

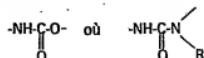
R³ et R⁴ sont identiques ou différents et repré-
sentent un des groupements



où

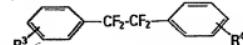
R⁵ représente l'hydrogène ou un groupe mé-
thyle,

Y représente un chaînon bivalent choisi parmi
les groupes



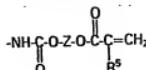
R⁶ représente l'hydrogène, un groupe alkyle in-
férieur (C₁-C₆) ou phényle, et représente une
chaîne hydrocarbonée droite ou ramifiée compor-
tant 2 à 10 atomes de carbone, qui peut éventuel-
lement contenir des ponts d'oxygène et éventuel-
lement être substituée par 1 à 4 groupements
acrylate ou méthacrylate.

2. Esters d'acide (méthi)acrylique selon la revendication 1, de formule



dans laquelle

R³ et R⁴ sont identiques ou différents et repré-
sentent un des groupements

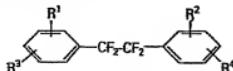


où

R⁵ représente l'hydrogène ou un groupe méthyle, et

Z représente une chaîne hydrocarbonée droite ou ramifiée comportant 2 à 10 atomes de carbone, pouvant éventuellement contenir des ponts oxygène et éventuellement substituée par 1 à 4 groupements acrylate ou méthacrylate.

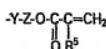
3. Procédé pour la fabrication d'esters d'acide (méth>acrylique de formule



dans laquelle

R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, le chlore, le fluor ou un radical alkyle C₁-C₄ et

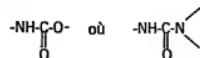
R³ et R⁴ sont identiques ou différents et représentent un des groupements



où

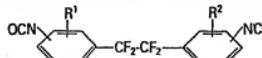
R⁵ représente l'hydrogène ou un groupe méthyle,

Y représente un chaïnon bivalent choisi parmi les groupes



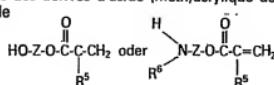
R⁶ représente l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur (C₁-C₆) ou phényle, et

Z représente une chaîne hydrocarbonée droite ou ramifiée comportant 2 à 10 atomes de carbone, qui peut éventuellement contenir des ponts d'oxygène et éventuellement être substituée par 1 à 4 groupements acrylate ou méthacrylate, caractérisé en ce que l'on fait réagir un 1,2-bis(isocyanatophényl)-tétrafluoréthane de formule



dans laquelle

R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, le chlore, le fluor ou un groupe alkyle C₁-C₄, avec des dérivés d'acide (méth>acrylique de formule



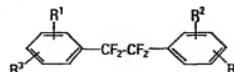
dans laquelle

Z représente une chaîne hydrocarbonée droite ou ramifiée comportant 2 à 10 atomes de carbone, qui peut éventuellement contenir des ponts oxygène et éventuellement être substituée par 1 à 4 groupements acrylate ou méthacrylate,

R⁵ représente l'hydrogène ou un groupe méthyle, et

R⁶ représente l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur (C₁-C₆) ou phényle, dans un solvant inert et en présence d'un catalyseur, dans l'intervalle de températures de 20 à 100°C.

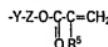
4. Polymère d'ester d'acide méthacrylique de formule



dans laquelle

R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, le chlore, le fluor ou un radical alkyle C₁-C₄ et

R³ et R⁴ sont identiques ou différents et représentent un des groupements



où

R⁵ représente l'hydrogène ou un groupe méthyle,

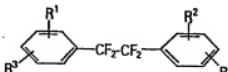
Y représente un chaïnon bivalent choisi parmi les groupes



R⁶ représente l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur (C₁-C₆) ou phényle, et

Z représente une chaîne hydrocarbonée droite ou ramifiée comportant 2 à 10 atomes de carbone, qui peut éventuellement contenir des ponts d'oxygène et éventuellement être substituée par 1 à 4 groupements acrylate ou méthacrylate.

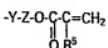
5. Utilisation des esters d'acide (méth>acrylique de formule



dans laquelle

R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, le chlore, le fluor ou un radical alkyle C₁-C₄ et

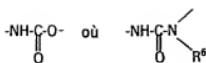
R³ et R⁴ sont identiques ou différents et représentent un des groupements



où

R⁵ représente l'hydrogène ou un groupe méthyle,

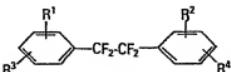
Y représente un chaïnon bivalent choisi parmi les groupes



R^6 représente l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur (C_1 - C_6) ou phényle, et

Z représente une chaîne hydrocarbonée droite ou ramifiée comportant 2 à 10 atomes de carbone, qui peut éventuellement contenir des ponts d'oxygène et éventuellement être substituée par 1 à 4 groupements acrylate ou méthacrylate, en technique dentaire.

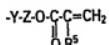
6. Utilisation d'esters d'acide (méth)acrylique de formule



dans laquelle

R^1 et R^2 sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, le chlore, le fluor ou un radical alkyle C_1 - C_4

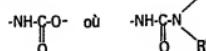
R^3 et R^4 sont identiques ou différents et représentent un des groupements



ou

R^5 représente l'hydrogène ou un groupe méthyle,

Y représente un chaînon bivalent choisi parmi les groupes

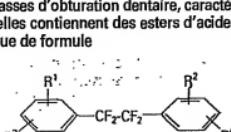


R^6 représente l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur (C_1 - C_6) ou phényle, et

Z représente une chaîne hydrocarbonée droite ou ramifiée comportant 2 à 10 atomes de carbone, qui peut éventuellement contenir des ponts d'oxygène et éventuellement être substituée par 1 à 4 groupements acrylate ou méthacrylate, dans la fabrication de masses d'obturation dentaire et de produits pour revêtements dentaires.

7. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que les esters d'acide (méth)acrylique sont utilisés dans des masses d'obturation dentaire.

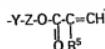
8. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elles contiennent des esters d'acide (méth)acrylique de formule



dans laquelle

R^1 et R^2 sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, le chlore, le fluor ou un radical alkyle C_1 - C_4

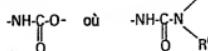
R^3 et R^4 sont identiques ou différents et représentent un des groupements



ou

R^5 représente l'hydrogène ou un groupe méthyle,

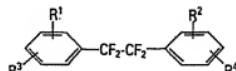
Y représente un chaînon à bivalent choisi parmi les groupes



R^6 représente l'hydrogène, un groupe alkyle inférieur (C_1 - C_6) ou phényle, et représente une chaîne hydrocarbonée droite ou ramifiée comportant 2 à 10 atomes de carbone, qui peut éventuellement contenir des ponts d'oxygène et éventuellement être substituée par 1 à 4 groupements acrylate ou méthacrylate.

Claims

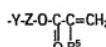
1. (Meth)-acrylic acid esters of the formula



in which

R^1 and R^2 are identical or different and denote hydrogen, chlorine, fluorine or a C_1 -to C_4 -alkyl radical and

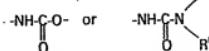
R^3 and R^4 are identical or different and represent the radical



wherein

R^5 represents hydrogen or methyl,

Y denotes a divalent bridge member from the group

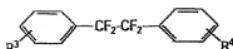


wherein

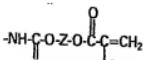
R^6 represents hydrogen, lower alkyl (C_1 to C_6) or phenyl, and

Z denotes a straight-chain or branched hydrocarbon chain which has 2 to 10 carbon atoms, can optionally contain oxygen bridges and is optionally substituted by 1 to 4 acrylate or methacrylate radicals.

2. (Meth)-acrylic acid esters according to claim 1, of the formula



in which
 R^3 and R^4 are identical or different and represent the radical

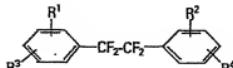


wherein

R^5 denotes hydrogen or methyl and

Z denotes a straight-chain or branched hydrocarbon chain which has 2 to 10 carbon atoms, can optionally contain oxygen bridges and is optionally substituted by 1 to 4 acrylate or methacrylate radicals.

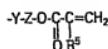
3. Process for the preparation of (meth)-acrylic acid esters of the formula



in which

R^1 and R^2 are identical or different and denote hydrogen, chlorine, fluorine or a C₁- to C₄-alkyl radical and

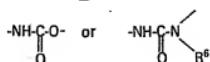
R^3 and R^4 are identical or different and represent the radical



wherein

R^5 represents hydrogen or methyl,

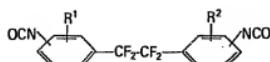
Y denotes a divalent bridge member from the group



wherein

R^6 represents hydrogen, lower alkyl (C₁ to C₆) or phenyl, and

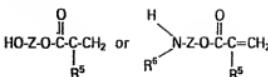
Z denotes a straight-chain or branched hydrocarbon chain which has 2 to 10 carbon atoms, can optionally contain oxygen bridges and is optionally substituted by 1 to 4 acrylate or methacrylate radicals, characterized in that a 1,2-bis-(isocyanatophenyl)-tetrafluoroethane of the formula



in which

R^1 and R^2 are identical or different and denote hydrogen, chlorine, fluorine or a C₁- to C₄-alkyl radical, is reacted with (meth)-acrylic acid derivatives of

the formula



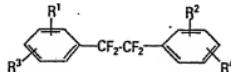
in which

Z denotes a straight-chain or branched hydrocarbon chain which has 2 to 10 carbon atoms, can optionally contain oxygen bridges and is optionally substituted by 1 to 4 acrylate or methacrylate radicals,

R^5 denotes hydrogen or methyl and

R^6 denotes hydrogen, lower alkyl (C₁ to C₆) or phenyl, in an inert solvent in the presence of a catalyst in the temperature range from 20 to 100 °C.

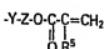
4. Polymer of (meth)-acrylic acid ester of the formula



in which

R^1 and R^2 are identical or different and denote hydrogen, chlorine, fluorine or a C₁- to C₄-alkyl radical and

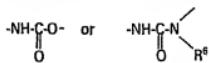
R^3 and R^4 are identical or different and represent the radical



wherein

R^5 represents hydrogen or methyl,

Y denotes a divalent bridge member from the group

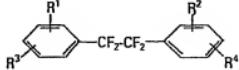


wherein

R^6 represents hydrogen, lower alkyl (C₁ to C₆) or phenyl, and

Z denotes a straight-chain or branched hydrocarbon chain which has 2 to 10 carbon atoms, can optionally contain oxygen bridges and is optionally substituted by 1 to 4 acrylate or methacrylate radicals.

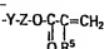
5. Use of (meth)-acrylic acid esters of the formula



in which

R^1 and R^2 are identical or different and denote hydrogen, chlorine, fluorine or a C₁- to C₄-alkyl radical and

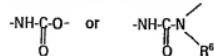
R^3 and R^4 are identical or different and represent the radical



wherein

R^5 represents hydrogen or methyl,

Y denotes a divalent bridge member from the group

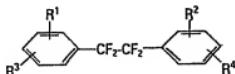


wherein

R_6 represents hydrogen, lower alkyl (C_1 to C_6) or phenyl, and

Z denotes a straight-chain or branched hydrocarbon chain which has 2 to 10 carbon atoms, can optionally contain oxygen bridges and is optionally substituted by 1 to 4 acrylate or methacrylate radicals, in the dental field.

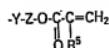
6. Use of (meth)-acrylic acid esters of the formula



in which

R^1 and R^2 are identical or different and denote hydrogen, chlorine, fluorine or a C_1 - to C_4 -alkyl radical and

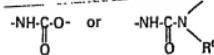
R^3 and R^4 are identical or different and represent the radical



wherein

R^5 represents hydrogen or methyl,

Y denotes a divalent bridge member from the group



wherein

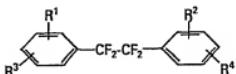
R^6 represents hydrogen, lower alkyl (C_1 to C_6) or phenyl, and

Z denotes a straight-chain or branched hydrocarbon chain which has 2 to 10 carbon atoms, can optionally contain oxygen bridges and is optionally substituted by 1 to 4 acrylate or methacrylate radicals, in the preparation of dental filling compositions and coating agents for teeth.

7. Use according to claim 5, characterized in that the (meth)-acrylic acid esters are employed in dental filling compositions.

8. Use according to claim 5, characterized in that the (meth)-acrylic acid esters are employed in coating agents for teeth.

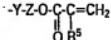
9. Dental filling compositions, characterized in that they contain (meth)-acrylic acid esters of the formula



in which

R^1 and R^2 are identical or different and denote hydrogen, chlorine, fluorine or a C_1 - to C_4 -alkyl radical and

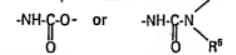
R^3 and R^4 are identical or different and represent the radical



wherein

R^5 represents hydrogen or methyl,

Y denotes a divalent bridge member from the group



wherein

R^6 represents hydrogen, lower alkyl (C_1 to C_6) or phenyl, and

Z denotes a straight-chain or branched hydrocarbon chain which has 2 to 10 carbon atoms, can optionally contain oxygen bridges and is optionally substituted by 1 to 4 acrylate or methacrylate radicals.